

**MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING HIGH STRENGTH AND EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE**

Patent Number: JP3075337  
Publication date: 1991-03-29  
Inventor(s): MIYASAKA AKIHIRO; others: 02  
Applicant(s): NIPPON STEEL CORP  
Requested Patent: ☐ JP3075337  
Application Number: JP19890211048 19890816  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C22C38/00; C21D6/00; C22C38/40; C22C38/50  
EC Classification:  
Equivalents: JP2791804B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain the martensitic stainless steel having excellent corrosion resistance in a wet carbon dioxide environment and having high resistance to cracking caused by wet hydrogen sulfide by forming it from the compsn. contg. each prescribed amt. of C, Si, Mn, Cr, Ni, Al and N.

**CONSTITUTION:**The above martensitic stainless steel is formed from the compsn. contg., by weight, 0.03 to 0.12% C,  $\leq 1\%$  Si,  $\leq 2\%$  Mn,  $>15$  to  $18\%$  Cr,  $1$  to  $5\%$  Ni,  $0.005$  to  $0.2\%$  Al,  $0.005$  to  $0.15\%$  N and the balance Fe with inevitable impurities. For obtaining the stainless steel, the steel having the above componental compsn. is austenitized at  $900$  to  $1100$  deg.C and is thereafter cooled at a cooling rate more than that in air cooling to satisfactorily form martensite. Next, the steel after cooled is subjected to tempering treatment at  $580$  deg.C to the Ac1 temp. or below and is thereafter cooled at a cooling rate more than that in air cooling, by which the objective martensitic stainless steel having high strength and excellent corrosion resistance can be obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(W)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2791804号

(45) 発行日 平成10年(1998) 8月27日

(24) 登録日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 2 C 38/00  
38/40

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00  
38/40

3 0 2 Z

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-211048

(22) 出願日 平成1年(1989) 8月16日

(65) 公開番号 特開平3-75337

(43) 公開日 平成3年(1991) 3月29日

審査請求日 平成8年(1996) 1月10日

(73) 特許権者 999999999

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 宮坂 明博

神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新

日本製鐵株式会社第2技術研究所内

(72) 発明者 加藤 謙治

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵

株式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 井上 周士

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵

株式会社名古屋製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 大関 和夫

審査官 長者 義久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

Co.03~0.12%,

Si1%以下、

Mn2%以下、

Cr15%超18%以下、

Ni1~5%,

Al0.005~0.2%,

Nb0.005~0.15%

を含有し、残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴とする高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】 不可避不純物のうち、重量%で、

Pを0.025%以下、

Sを0.010%以下

2

に低減したことを特徴とする請求項1記載の高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項3】 不可避不純物のうち、重量%で、

Oを0.004%以下

に低減したことを特徴とする請求項1または2記載の高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

(発明の属する技術分野)

本発明は高強度かつ耐食性、耐応力腐食割れ性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼に係り、さらに詳しくは例えば石油・天然ガスの掘削、輸送及び貯蔵において湿潤炭酸ガスや湿潤硫化水素を含む環境中で高い腐食抵抗および割れ抵抗を有し強度の高い鋼に関する。

(従来の技術)

近年生産される石油・天然ガス中には、湿潤な炭酸ガスを多く含有する場合が増加している。こうした環境中で炭素鋼や低合金鋼は著しく腐食することがよく知られている。このため、掘削に使用される油井管や輸送に使用されるラインパイプなどの防食対策として、腐食抑制剤の添加が従来より行なわれてきた。しかし、腐食抑制剤は高温ではその効果が失われる場合が多いことに加えて、海洋油井や海底パイプラインでは腐食抑制剤の添加・回収処理に要する費用は膨大なものとなり、適用できない場合が多い。従って、腐食抑制剤を添加する必要のない耐食材料に対するニーズが最近とみに高まっている。

炭酸ガスを多く含む石油・天然ガス用の耐食材料としては、耐食性の良好なステンレス鋼の適用がまず検討され、例えばL.J.クライン、コロージョン'84、ペーパーナンバー211にあるように、高強度で比較的成本の安い鋼としてAISI410あるいは420といった、12~13%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が広く使用され始めている。しかしながら、これらの鋼は湿潤炭酸ガス環境ではあっても高温、例えば120°C以上の環境やCl<sup>-</sup>イオン濃度の高い環境では耐食性が充分ではなくなり、腐食速度が大きいという難点を有する。さらにこれらの鋼は、石油・天然ガス中に硫化水素が含まれている場合には著しく耐食性が劣化し、全面腐食や局部腐食、さらには応力腐食割れを生ずるといった難点を有している。このため上記のマルテンサイト系ステンレス鋼の使用は、例えばH<sub>2</sub>S分圧が0.001気圧といった極微量のH<sub>2</sub>Sを含むか、あるいは全くH<sub>2</sub>Sを含まない場合に限られてきた。

これに対し、硫化水素による割れに対する抵抗を増したマルテンサイト系ステンレス鋼として、例えば特開昭60-174859号公報、特開昭62-54063号公報にみられる鋼が提案されている。しかし、これらの鋼も高温のCO<sub>2</sub>環境における耐食性が必ずしも充分ではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はこうした現状に鑑み、高強度で高温や高Cl<sup>-</sup>イオン濃度の炭酸ガス環境でも充分な耐食性を有し、硫化水素を含む場合においても高い割れ抵抗を有するマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成すべくマルテンサイト系ステンレス鋼の成分を種々検討してきた結果、ついに以下の知見を見出すに至った。

まず、Crを15%を超えて鋼に添加すると湿潤炭酸ガス環境における腐食速度が著しく小さくなり、かかる鋼中にNiを添加すると腐食速度が一段と小さくなることを見出した。そしてこのNiの添加効果は、添加量を1%以上とすると顕著であり、湿潤炭酸ガス環境中に180°C以上まで実用的に使用できるようになることを見出した。また、Niを1%以上添加した場合には、C量を0.12%以

下に低減しても焼入れ後にマルテンサイト組織が得られることも見出した。一方、Niを1%以上添加しCを0.12%以下とした鋼にNを0.005%以上含有させると一段と高強度が得られ、かつ耐食性も改善されることがわかった。このときかかる成分を有する鋼は硫化水素を含む環境においても高い割れ抵抗を有するという新発見も得られた。

さらに本発明者らは検討をすすめ、Niを1%以上添加し、Cを0.12%以下に低減し、Nを0.005%以上添加した鋼中のPを0.025%以下に低減し、Sを0.010%以下低減するか、Oを0.004%以下に低減するかのいずれかを適用すると、硫化水素を含む環境における割れ抵抗が一段と改善されることを明らかにした。

本発明は上記の知見に基づいてなされたものであり、

第1発明の要旨とするところは、重量%で、C:0.03~0.12%、Si:1%以下、Mn:2%以下、Cr:15%超18%以下、Ni:1~5%、Al:0.005~0.2%、N:0.005~0.15%を含有し、残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴とする高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第2発明の要旨とするところは、第1発明の鋼において不可避不純物のうち、重量%、Pを0.025%以下、Sを0.010%以下に低減したことを特徴とする高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第3発明の要旨とするところは、第1発明あるいは第2発明の鋼において不可避不純物のうち、重量%で、Oを0.004%以下に低減したことを特徴とする高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼にある。  
(作 用)

以下に本発明における成分の限定理由を述べる。

C: Cはマルテンサイト系ステンレス鋼の強度を上昇させる元素として最も安定的かつ低コストであるから、必要な強度を確保するために0.03%以上の添加が必要であるが、0.12%を超えて添加すると耐食性を著しく低下させることから、上限含有量は0.12%とすべきである。

Si: Siは脱酸のために必要な元素であるが、1%を超えて添加すると耐食性を著しく低下させることから、上限含有量は1%とすべきである。

Mn: Mnは脱酸および強度確保のために有効な元素であるが、2%を超えて添加するとその効果は飽和するので、上限含有量は2%とする。

Cr: Crはマルテンサイト系ステンレス鋼を構成する最も基本的かつ必須の元素であって耐食性を付与するために必要な元素である含有量が15%以下では耐食性が充分ではなく、一方18%を超えて添加すると他の合金元素をいかに調整してもマルテンサイト組織を得るのが困難であって強度確保が困難になるので上限含有量は18%とすべきである。

Ni: Niは湿潤炭酸ガス環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度を著しく減少させ、CおよびN

の含有量を調整することによって硫化水素を含む環境における割れ感受性を顕著に低下させる有用な元素であるが、含有量が1%未満ではこれらの効果が不充分であり、5%を超えて添加してもその効果は飽和するばかりであるので、1~5%の範囲に限定する。

Al:Alは脱酸のために必要な元素であって含有量が0.005%未満ではその効果が充分ではなく、0.2%を超えて添加すると粗大な酸化物系介在物が鋼中に残留して硫化水素中での割れ抵抗を低下させるので、含有量範囲は0.005~0.2%とした。

N:NはCと同様にマルテンサイト系ステンレス鋼の強度を上昇させる元素として有効であるが、0.005%未満ではその効果が充分ではなく、0.15%を超えるとCr窒化物を生成して耐食性を低下させ、また、割れ抵抗をも低下させるので、含有量範囲は0.005~0.15%とした。

以上が本発明における基本的成分であるが、本発明においては、不純物としてのP,S,Oを以下に示す範囲に低減することにより、特性を一段と向上させることができる。

P:Pは応力腐食割れ感受性を増加させる元素であるので少ないほうが好ましいが、あまりに少ないレベルにまで低減させることは、いたずらにコストを上昇させるのみで特性の改善効果は飽和するものであるから、本発明の目的とする耐食性、耐応力腐食割れ性を確保するのに必要十分なほど少ない含有量として0.025%以下に低減すると耐応力腐食割れ性が一段と改善される。

S:SはPと同様に応力腐食割れ感受性を増加させる元素であるので少ないほうが好ましいが、あまりに少ないレベルにまで低減させることはいたずらにコストを上昇させるのみで特性の改善効果は飽和するものであるから、本発明の目的とする耐食性、耐応力腐食割れ性を確保するのに必要十分なほど少ない含有量として0.010%以下に低減すると耐応力腐食割れ性が一段と改善される。

O:Oは多量に存在すると粗大な酸化物系非金属介在物クラスターを生成して応力腐食割れ感受性を増加させるので少ないほうが好ましいが、あまりに少ないレベルにまで低減させることはいたずらにコストを上昇させるのみで特性の改善効果は飽和するものであるから、本発明の目的とする耐食性、耐応力腐食割れ性を一段と向上するのに必要十分なほど少ない含有量として0.004%以下に低減すると耐応力腐食割れ性が一段と改善される。

なお、本発明の高強度かつ耐食性の優れたマルテンサイト系ステンレス鋼は、以下に示す工程を経ることにより得ることができる。

まず、上記の成分を有するステンレス鋼を熱処理してマルテンサイト組織とし所定の強度を付与するに際して、オーステナイト化温度は900~1100℃とする。900℃より低い温度ではオーステナイト化が十分ではなく従って必要な強度を得ることが困難であり、オーステナイト

化温度が1100℃を超えると結晶粒が著しく粗大化して硫化水素含有環境における割れ抵抗が低下するようになる。

オーステナイト化後の冷却における冷却速度は空冷以上とする。空冷よりも遅い冷却速度ではマルテンサイトが十分生成せず、所定の強度を確保することが困難になる。

焼戻し温度は580℃以上 $Ac_1$ 温度以下とする。焼戻し温度が580℃未満では十分な焼戻しが行われず、焼戻し温度が $Ac_1$ 温度を超えると一部がオーステナイト化しその後の冷却時にフレッシュ・マルテンサイトを生成し、いずれも十分に焼戻しされていないマルテンサイトが残留するために硫化水素含有環境における割れ感受性を増加させる。

焼戻し後の冷却における冷却速度は空冷以上とする。空冷よりも遅い冷却速度では靱性が低下する。

本発明鋼は、通常の熱間圧延によって鋼板として使用することが可能であるし、熱間押出あるいは熱間圧延によって鋼管として使用することも可能であるし、棒あるいは線として使用することも勿論可能である。本発明鋼は、油井管あるいはラインパイプとしての用途のほか、バルブやポンプの部品としてなど多くの用途がある。

(実施例)

以下に本発明の実施例について説明する。

第1表に示す成分のステンレス鋼を溶製し、熱間圧延によって厚さ12mmの鋼板とした後、第1表に併せて示す条件で焼入れ焼戻し処理を施していずれも0.2%オフセット耐力が63kg/mm<sup>2</sup>以上の高強度ステンレス鋼とした。なお、第1表中の焼戻し温度はいずれも各鋼の $Ac_1$ 温度以下の温度である。次にこれらの鋼材から試験片を採取して湿潤炭酸ガス環境における腐食試験、および硫化水素含有環境における応力腐食割れ試験を行った。湿潤炭酸ガス環境における腐食試験としては、厚さ3mm、幅15mm、長さ50mmの試験片を用い、試験温度150℃および180℃のオートクレープ中で炭酸ガス分圧40気圧の条件で5%NaCl水溶液中に30日間浸漬して、試験前後の重量変化から腐食速度を算出した。腐食速度の単位はmm/yで表示したが、一般的にある環境におけるある材料の腐食速度が0.1mm/y以下の場合、材料は十分耐食的であり使用可能であると考えられている。硫化水素含有環境における割れ試験としては、NACE(米国腐食技術者協会)の定めている標準試験法であるNACE規格TM0177に準拠して試験したが、硫化水素分圧は0.1気圧とし試験温度は120℃とした。上記の試験条件の5%NaCl+0.5%酢酸水溶液中にセットした試験片に一定の単軸引張応力を負荷し、720時間以内に破断するか否かを調べた。試験応力は各鋼材の0.2%オフセット耐力の60%の値とした。

試験結果を第1表に併せて示した。第1表のうち、腐食試験結果において◎は腐食速度が0.05mm/y未満、○は腐食速度が0.05mm/y以上0.10mm/y未満、×は腐食速度が

0.1mm/v以上0.5mm/v未満、××は腐食速度が0.5mm/v以上であったことをそれぞれ表わしており、割れ試験結果（SCC試験結果）において◎は破断しなかったもの、×は破断したものをそれぞれ表わしている。なお、第1表において比較鋼のNo.6はAISI420鋼であり、No.7はCr-1Mo鋼であって、いずれも従来から湿潤炭酸ガス環境で使用されている従来鋼である。

第1表から明らかなように本発明鋼である鋼No.1～5は、湿潤炭酸ガス環境において180°Cという従来のマル

テンサイト系ステンレス鋼では考えられないような高温であっても、実用的に使用可能な腐食速度である0.1mm/vよりも腐食速度が小さく、かつ硫化水素含有環境における割れ試験においても破断していないことから、優れた耐食性と耐応力腐食割れ性を有していることがわかる。これに対して比較鋼である鋼No.6～11は湿潤炭酸ガス環境において150°Cでも既に腐食速度が0.1mm/vを大きく上回っており、かつ硫化水素含有環境における割れ試験において破断している。

表 1

No	成 分 (%)													熱 処 理		腐食試験結果 <sup>1)</sup>		SCC 試験結果	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	N	P	S	O	Cu	Mo	W	その他	オーステナイト化温度および冷却	焼戻し温度および冷却	試験温度 150℃		試験温度 180℃
1	0.112	0.41	0.64	15.37	1.59	0.025	0.024	N.A.	N.A.	N.A.	-	-	-	-	980℃, 空冷	720℃, 空冷	⊙	○	⊙
2	0.045	0.14	1.15	15.39	4.21	0.027	0.073	N.A.	N.A.	N.A.	-	-	-	-	980℃, 空冷	630℃, 空冷	⊙	⊙	⊙
3	0.073	0.41	0.65	15.33	3.01	0.027	0.032	N.A.	N.A.	N.A.	-	-	-	-	980℃, 空冷	670℃, 空冷	⊙	⊙	⊙
4	0.075	0.43	0.65	15.30	3.04	0.025	0.034	N.A.	N.A.	N.A.	-	-	-	-	980℃, 空冷	670℃, 空冷	⊙	⊙	⊙
5	0.075	0.43	0.65	15.97	3.18	0.025	0.035	N.A.	N.A.	N.A.	-	-	-	-	980℃, 油冷	670℃, 空冷	⊙	○	⊙
6	0.204	0.30	0.43	12.94	-	0.023	0.007	0.010	0.003	0.004	0.50	-	-	-	1000℃, 空冷	720℃, 空冷	x	xx	x
7	0.118	0.29	0.50	9.05	-	0.023	0.008	0.012	0.004	0.003	-	1.11	-	-	1000℃, 空冷	710℃, 空冷	xx	xx	x
8	0.214	0.31	0.52	12.84	1.24	0.034	0.008	0.010	0.002	0.006	-	0.57	0.25	-	1050℃, 空冷	700℃, 空冷	xx	xx	x
9	0.084	0.25	0.61	11.88	0.38	0.014	0.013	0.011	0.004	0.005	0.51	-	-	-	1000℃, 空冷	700℃, 空冷	x	xx	x
10	0.165	0.54	0.58	13.03	-	0.020	0.014	0.035	0.024	0.005	-	1.20	-	Ca 0.005, Ti 0.039	850℃, 空冷	520℃, 空冷	xx	xx	x
11	0.088	0.76	0.29	13.81	0.63	0.023	0.022	0.011	0.006	0.006	-	-	0.33	REM 0.05	1080℃, 空冷	600℃, 空冷	x	xx	x

N.A.: 分析せず

\*1 腐食試験条件: 5% NaCl 水溶液, CO<sub>2</sub> 分圧 4.0 気圧, 7.20 気圧

(発明の効果)

以上述べたように、本発明は湿潤炭酸ガス環境における優れた耐食性と湿潤硫化水素による割れに対して高い

割れ抵抗を有する鋼を提供することを可能としたものであり、産業の発展に貢献するところ極めて大である。

(6)

特許2791804

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭61-106747 (J P, A)  
特開 平2-243739 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>8</sup>, D B名)  
C22C 38/00 - 38/60  
C21D 6/00, 8/00 - 8/10